

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

—
PARIS
—

(11) N° d publication :

2 459 822

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 16270

(54)

Procédé de dégradation thermique de produits carbonés, de pneumatiques usés et autres élastomères pour la production de noir de carbone et d'huiles condensées et installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 C 1/48.

(22)

Date de dépôt..... 25 juin 1979, à 15 h 44 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

(71)

Déposant : Etablissement public dit : INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE
APPLIQUEE, résidant en France.

(72)

Invention de : Paul Boulenger, Robert Vuichard et Jean-Pierre Quetier.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de dégradation thermique de produits carbonés divers, des pneumatiques usés et autres élastomères pour la production de noir de carbone et d'huiles condensées dans le cas des pneumatiques et autres élastomères, ces huiles sont composées en majeure partie d'hydrocarbures.

On sait que des efforts considérables sont entrepris pour lutter contre les nuisances parmi lesquelles on peut citer le problème posé par l'accumulation des pneumatiques hors d'usage. Se pose donc le problème de la récupération et de l'élimination des articles en caoutchouc vulcanisé. Ce dernier est connu comme n'étant pas dégradé naturellement ; de plus il ne peut être transformé par des méthodes simples.

En effet, la vulcanisation consiste à fixer tridimensionnellement des macromolécules et on ne peut envisager une réutilisation des déchets sans mettre en oeuvre des procédés plus ou moins consommateurs d'énergie, donc onéreux. La réticulation des molécules se fait dans la plupart des cas par chauffage sous pression en présence de soufre et d'agents chimiques favorisant la vulcanisation. Le résultat est un produit particulièrement résistant aux agressions de toutes sortes. Quand on arrive à briser les macromolécules, il s'agit, non pas d'une attaque sur les "ponts" créés par la vulcanisation, mais d'une rupture des macromolécules entraînant une dégradation considérable des propriétés du vulcanisé. De ce fait on limite les possibilités de réutilisation.

La pyrolyse est une des techniques récemment préconisée permettant d'utiliser au maximum les produits constitutifs du caoutchouc vulcanisé. Cette technique est fondée sur le chauffage des produits ou déchets caoutchouteux en absence d'air ou en limitant l'admission d'air. La composition des produits résultant de cette pyrolyse est évidemment fonction de la température (entre 500 et 650°C) à laquelle on opère. Les gaz obtenus contiennent de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane et leurs homologues supérieurs. Les liquides comparables à des huiles lourdes sont des mélanges de composés aliphatiques, aromatiques et oléfiniques. Quant aux résidus solides, ils consistent en produit carboné (noir de carbone) dont l'utilisation a été jusqu'à présent limitée.

En effet on sait que la fabrication des charbons actifs est en principe possible à partir de tous les corps carbonisables quelle que soit leur teneur en carbone. Or la pyrolyse à elle seule, ne suffit pas à produire un charbon ayant une grande surface spécifique. Il faut que cette opération soit suivie d'une activation qui consiste, en général, en un "desserrage" du squelette carboné. Il faut en fait reprendre le résidu carboné solide et le traiter soit par voie chimique (en utilisant des produits très divers tels que chlorure de zinc, chlorure de calcium et de magnésium, carbonates, sulfates, sulfure de potassium, acide sulfurique, phosphate de sodium, acide chlorhydrique, chlorure d'aluminium, soude caustique, etc) soit par oxydation à température élevée en présence d'un gaz réagissant à la température du procédé (H_2O , CO_2 , O_2). Dans le cas de H_2O , cette température est comprise entre 800° et $1000^\circ C$. Or de tels procédés d'activation sont de très gros consommateurs d'énergie et c'est la raison principale du prix élevé des charbons activés. On comprendra aisément que ce prix est d'autant plus élevé que le procédé est conduit en deux étapes distinctes et dans des appareils distincts spécialement conçus pour le but recherché.

Or le demandeur a trouvé un procédé économique permettant d'obvier aux inconvénients de la technique antérieure, ce procédé étant essentiellement caractérisé par le fait que l'on soumet dans un réacteur unique les pneumatiques usés (ou autres élastomères) à un traitement thermique entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$ en présence de vapeur d'eau, les calories nécessaires à cette opération étant fournies par la combustion de tout ou partie des gaz non condensables issus de ce traitement et/ou par la combustion d'une partie des liquides (hydrocarbures) également issus de ce traitement, le produit solide en résultant étant ensuite soumis à une opération de séparation des corps étrangers initialement introduits avec le matériau de départ.

Suivant d'autres caractéristiques :

- le procédé est conduit en continu ;
- le matériau à traiter et la vapeur d'eau circulent, dans le réacteur, à contre-courant ;
- la vapeur d'eau peut être additionnée d'une proportion faible d'azote ou de gaz carbonique ;

- la séparation des solides issus du procédé se fait par des moyens usuels, par exemple, broyage.

L'invention vise également l'installation pour la mise en oeuvre de ce procédé, installation essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comporte un réacteur de forme allongée munie de moyens d'admission et de circulation à contre-courant du matériau à traiter et de la vapeur d'eau, de moyens de récupération et de combustion des produits gazeux et liquides issus du dit réacteur en vue du chauffage de ce dernier et des moyens d'épuration, d'extraction et de récupération des produits recherchés.

D'autres caractéristiques et les avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description qui va suivre faite en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un schéma illustrant la mise en oeuvre du procédé de l'invention ;
- la figure 2 représente les courbes comparatives des propriétés d'adsorption des produits obtenus par le procédé selon l'invention et un procédé de la technique antérieure :

En se référant à la figure 1, la matière première utilisée admise en 1 (pneumatiques usés ou déchets d'élastomères) peut être découpée au préalable par tout moyen approprié en petits morceaux de quelques centimètres ou en morceaux plus importants de 20 à 30 cm.

De manière générale, dans le cas des pneumatiques cette matière première est découpée de façon grossière et elle contient la toile métallique entrant dans la constitution de ces pneumatiques. Elle est introduite dans la chambre de réaction (ou réacteur) 3 par l'intermédiaire d'un sas 2 destiné à empêcher l'air extérieur de pénétrer dans la dite chambre.

La température est maintenue dans cette chambre entre 800° et 1000°C par un courant d'air admis en 4 chauffé en 5 par la combustion des hydrocarbures gazeux et d'un éventuel appoint en hydrocarbure liquide provenant du procédé (comme expliqué ci-après).

De la vapeur d'eau produite (comme expliqué également ci-après) est admise en 6, additionnée ou non d'autres gaz

(azote, gaz carbonique) dans le réacteur 3 après avoir été surchauffée dans le serpentin 7 par le courant d'air 4 (chauffé en 5). La circulation de la vapeur d'eau (flèche f_1) et celle du solide à traiter (flèche f_2) se font à contre-courant. Le
5 courant d'air chaud de chauffage est évacué en 8 vers un échangeur de chaleur (non représenté) en vue de la production de la vapeur d'eau admise en 6.

La circulation de la matière solide à traiter dans le réacteur est assurée par tout moyen mécanique approprié du type
10 bande transporteuse ou analogue (non représentée), le volume du dit réacteur étant maintenu en légère dépression pour faciliter la circulation de la vapeur d'eau et des gaz obtenus et leur évacuation. Ces gaz sont extraits en 9 à l'aide d'un ventilateur ou de tout autre dispositif à dépression et, après dépoussiérage
15 dans un dispositif du type cyclone 10, et condensation en 11, la fraction condensée subit une opération de décantation en 12 pour en séparer l'eau (évacuée en 13) provenant de la vapeur d'eau n'ayant pas réagi, et les hydrocarbures condensés (évacués en 14). La fraction des gaz non condensée est reprise en 15 et
20 comprimée et éventuellement stockée en 16 avant d'être envoyée dans la chambre de combustion (schématisée en 5) pour la production de l'énergie calorifique nécessaire à la mise en oeuvre du procédé. Une partie des hydrocarbures condensés peut aussi être utilisée (par soutirage par la conduite 17) comme appoint énergé-
25 tique. Cette proportion varie avec la température de la chambre de réaction.

Le solide qui constitue le noir de carbone est évacué à l'autre extrémité de la chambre de réaction après refroidissement par un système de sas étanche (18). La très grande friabilité de ce noir de carbone issu du traitement thermique selon
30 l'invention permet la séparation des corps étrangers (comme la carcasse métallique des pneumatiques) par des moyens usuels par exemple un broyage en 19 qui réalise en même temps le déferrailage d'où la ferraille est éliminée en 20. La qualité du produit
35 final dépend de la température et du temps de séjour dans la chambre de réaction.

Le procédé qui vient d'être décrit peut être aisément conduit par charges ou en continu.

En ce qui concerne le noir de carbone une comparaison

a été faite entre les propriétés d'adsorption du noir obtenu selon l'invention et celles du noir résultant d'un procédé en deux étapes selon la technique antérieure à savoir pyrolyse à 880°C en l'absence de vapeur d'eau suivie d'une activation en présence de vapeur d'eau à 880°C.

Les courbes de la figure 2 permettent une telle comparaison. Ces courbes ont été établies en portant en abscisses le temps de séjour (t. en minutes) dans la chambre de réaction et en ordonnées l'Indice d'iode du noir de carbone (I.I.) déterminé selon la norme AFNOR NF T.45111.

La courbe A est celle correspondant à un noir de carbone obtenu selon l'invention (déchets de pneumatiques directement traités à 880°C en présence de vapeur d'eau).

La courbe B est celle correspondant à un noir de carbone obtenu par pyrolyse à 880°C des mêmes déchets de pneumatiques que ceux utilisés pour l'établissement de la courbe A, mais en l'absence de vapeur d'eau et

La courbe C est celle correspondant à un noir de carbone obtenu par traitement des mêmes déchets de pneumatiques (pyrolyse à 880°C suivie d'une activation à la vapeur d'eau à 880°C).

A l'examen de ces courbes on peut constater que pour obtenir par la voie classique (pyrolyse suivie d'une activation) un noir de carbone ayant un indice d'iode (I.I.) de 500, il faut travailler pendant 40 minutes en pyrolyse sans vapeur d'eau à 880°C, puis activer le noir de carbone résultant par de la vapeur d'eau à 880°C pendant 120 minutes. Par contre, et cela constitue un résultat surprenant et imprévisible, en procédant selon l'invention, il est possible d'obtenir le même résultat en traitement direct par de la vapeur d'eau à 880°C pendant 70 minutes. La quantité de vapeur d'eau est sensiblement la même dans les deux cas, avec un bilan thermique beaucoup plus favorable dans le cas du procédé de l'invention, ainsi qu'un avantage technologique indéniable.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention :

EXEMPLES. sur matière première constituée de pneumatique type tourisme.

EXEMPLE 1.

Conditions opératoires :

- température : 930°C
- temps de séjour : 50 minutes
- 5 - débit de vapeur : 30 % du débit de pneumatique

Produits obtenus (en % du poids de gomme introduite) :

- noir de carbone : 18 %
- hydrocarbure condensé : 52 %
- gaz combustible comprenant de l'hydrogène, du
- 10 monoxyde de carbone, du méthane, propane etc.

Caractéristiques du noir de carbone :

- taux de cendres 17,2 %
- surface spécifique = 540 m²/g (moyenne)
- indice d'iode (AFNOR NF 45111) = 580
- 15 - indice d'adsorption du phénol pour une concentra-
tion finale de 40 mg/l
(concentration initiale 200 mg/l) = 60 en mg de
phénol adsorbé par gramme de charbon = 60

20 EXEMPLE 2.

Conditions opératoires :

- température : 880°C
- temps de séjour : 35 minutes
- débit de vapeur : 30 % du débit de pneumatique

25 Produits obtenus (en % du poids de gomme introduite)

- noir de carbone 23,1 %
- hydrocarbure condensé 52,7 %
- gaz combustible -

Analyse du gaz combustible : (en % en volume) :

- 30 - hydrogène entre 25 et 40 %
- monoxyde de carbone entre 15 et 30 %
- dioxyde de carbone entre 1 et 5 %
- méthane entre 10 et 30 %
- éthane entre 1 et 10 %
- 35 - acide sulfhydrique : inférieur à 0,5 %

Caractéristiques du noir de carbone :

- taux de cendres = 15,6 %
- indice d'iode
(NF T 45111) = 350

- indice d'adsorption du
phénol pour une concentration
finale de 40 mg/l
(concentration initiale 200 mg/l)
5 en mg de phénol adsorbé par gramme de charbon = 40
- surface spécifique = $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (moyenne)

EXEMPLE 3.**Conditions opératoires :**

- 10 - température : 930°C
- temps de séjour : 90 minutes
- débit de vapeur : 30 % du débit de pneumatique

Produits obtenus (en % du poids de gomme introduite) :

- noir de carbone : 12 %
- 15 - hydrocarbure condensé : 51,5 %
- gaz combustible du même type que celui obtenu
dans l'exemple 2.

Caractéristiques de l'huile combustible.

- 20 Dans tous les exemples, le résidu liquide condensé et
séparé de l'eau par décantation est constitué d'un
mélange d'hydrocarbures aromatiques, oléfiniques,
paraffiniques et naphthaléniques.

- 25 Le pouvoir calorifique inférieur de cette huile est com-
pris entre 9000 et 12 000 kcalories par kilo et
le taux de soufre est inférieur à 1 %.

Caractéristiques du noir de carbone :

- taux de cendres : 18 %
- surface spécifique : $600 \text{ m}^2/\text{g}$ (moyenne)
- 30 - indice d'iode (NF T 45111) = 660
- indice d'adsorption du phénol pour une
concentration finale de 40 mg/l (concentration)
initiale 200 mg/l)

- en mg de phénol adsorbé par gramme de charbon ... 80

- 35 Etant donné les caractéristiques du noir obtenu
celui-ci constitue un produit industriel intéressant tant du
point de vue de ses applications possibles que du point de vue
économique. Il peut en effet trouver en raison des avantages
économiques qu'il présente des applications multiples dans les
40 domaines où des noirs de carbone actif sont recherchés et entre

autres, par exemple, dans le domaine du traitement des eaux.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification utile pourra y être apportée sans
5 sortir de son cadre tel que défini par les revendications ci-après.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dégradation thermique de produits carbonés et élastomères pour la production de noir de carbone et d'huiles condensées, caractérisé par le fait que l'on soumet
5 dans un réacteur unique ces produits à un traitement thermique en présence de vapeur d'eau, la chaleur nécessaire à cette opération étant fournie par la combustion de tout ou partie des gaz non condensables issus de ce traitement et/ou par la combustion de tout ou partie des liquides (huiles) également issus
10 de ce traitement, le produit solide en résultant étant ensuite soumis à une opération de séparation des corps étrangers initialement introduits avec le matériau de départ.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les élastomères sont des pneumatiques usés, où le traitement thermique
15 mique est fait entre 800 et 1000° et où les huiles condensées sont un mélange d'hydrocarbures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait qu'il est conduit en continu.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé par le fait que le matériau à traiter et la vapeur
20 d'eau circulent dans le réacteur, à contre-courant.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la vapeur d'eau peut être additionnée d'une faible proportion d'azote ou de gaz carbonique.
25 que.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il permet le traitement de produits hétérogènes. La séparation des solides se fait aisément après traitement thermique par des moyens usuels.

30 7. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle comporte un réacteur de forme allongée muni de moyens d'admission et de circulation à contre-courant du matériau à traiter et de la vapeur d'eau, de moyens de récupération et de combustion des produits gazeux et liquides issus du
35 dit réacteur en vue du chauffage de ce dernier et des moyens d'épuration, d'extraction et de récupération des produits recherchés.

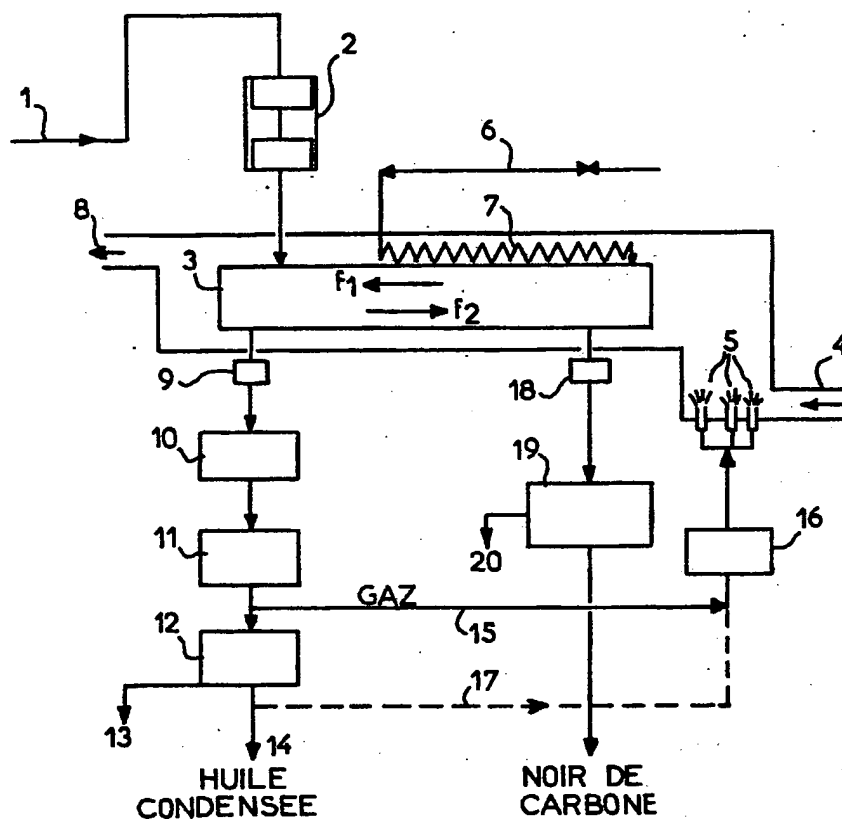


FIG.1

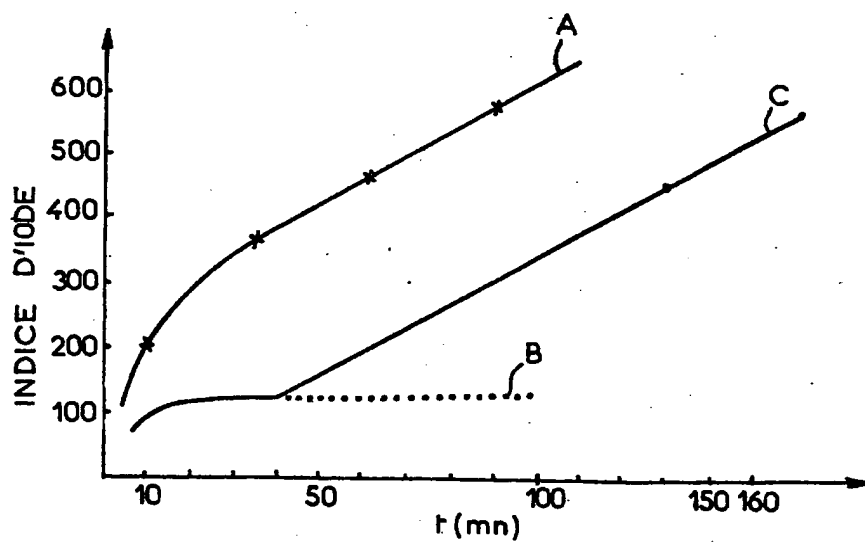


FIG.2